

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-312098

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/097

(21)Application number : 2000-128439

(22)Date of filing : 27.04.2000

(71)Applicant : SHARP CORP

(72)Inventor : ADACHI KATSUMI

SAKUMA MASASANE

TOIZUMI KIYOSHI

KAMIMURA TASUKE

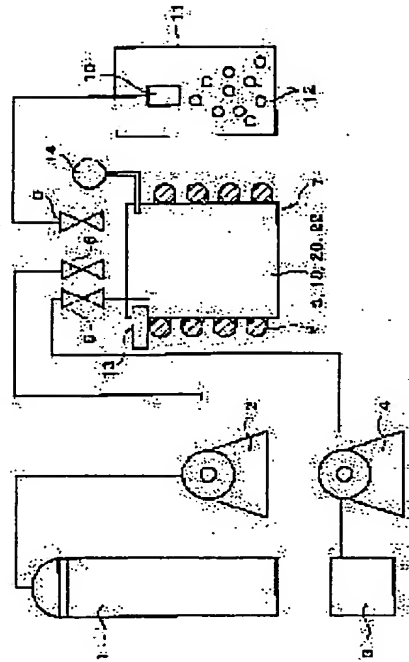
IWAMATSU TADASHI

## (54) TONER AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a toner capable of keeping the coloring power of a coloring agent component even when the content of the coloring agent component is increased, and to miniaturize an image forming device using the toner by decreasing the use amount of the toner due to the increase in the content of the coloring agent component.

**SOLUTION:** The binder resin component 18 is dissolved in a supercritical fluid 22, and the coloring agent component 20 is mixed in the supercritical fluid 22. The binder resin component 18 is crystallized into particles by decreasing its solubility so as to produce a toner having the binder resin component 18 crystallized into particles in which the coloring agent component 20 is dispersed. Even when the content of the coloring agent component 20 is increased in the toner, the dispersibility of the coloring agent component 20 in the binder resin particles 18 crystallized into particles can be maintained by the supercritical fluid, and the coloring power can be also kept.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-312098

(P2001-312098A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G 9/08	3 1 1 2 H 0 0 5
	9/08		3 7 1
	9/097		3 8 1
	9/08		3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-128439 (P2000-128439)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 足立 克己

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 佐久間 将実

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

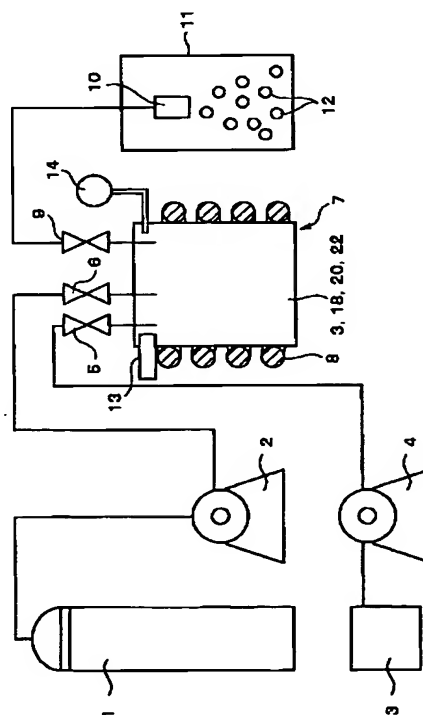
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 トナー中の着色剤成分の含有量を増加させても、上記着色剤成分による着色力を維持できて、着色剤成分の含有量増加に起因するトナーの使用量低減によって、上記トナーを用いる画像形成装置の小型化を図る。

【解決手段】 結着樹脂成分18を超臨界流体22中に溶解する。着色剤成分20を超臨界流体22中に混合する。結着樹脂成分18を、その溶解度を低下させて粒子状に析出させ、粒子状に析出した結着樹脂成分18内に着色剤成分20が分散したトナーを作製する。上記トナーでは、着色剤成分20の含有量を増加させても、超臨界流体22により、粒子状に析出した結着樹脂成分18内における着色剤成分20の分散性を維持できて、着色力も維持される。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 2】結着樹脂成分の原材料となる 1 種類以上の単量体を、第 1 の超臨界流体中あるいは第 1 の亜臨界流体中にて重合させて高分子体である結着樹脂成分を生成し、次いで、結着樹脂成分を、第 2 の超臨界流体中あるいは第 2 の亜臨界流体中にて溶解して着色剤成分と混合し、上記第 2 の超臨界流体中あるいは第 2 の亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 3】超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度の低下は、急速膨張、貧溶媒導入、界面活性剤導入の何れかの方法によることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のトナーの製造方法。

【請求項 4】超臨界流体中あるいは亜臨界流体中には、離型剤（ワックス）成分を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 5】結着樹脂成分と常温常圧下にて非相溶である少なくとも 1 種類以上の溶媒を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に混合することを特徴とする請求項 1 ないし 4 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 6】結着樹脂成分と、着色剤成分とを有する母核トナー粒子のための表面改質材成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、上記母核トナー粒子と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における表面改質材成分の溶解度を低下せしめて、上記表面改質材成分を、上記母核トナー粒子の表面に析出させることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 7】結着樹脂成分と、着色剤成分とを有する母核トナー粒子のための表面改質材成分の原材料となる 1 種類以上の単量体を、第 1 の超臨界流体中あるいは第 1 の亜臨界流体中で重合させて高分子体である表面改質材成分を生成し、次いで、表面改質材成分を、第 2 の超臨界流体中あるいは第 2 の亜臨界流体中にて溶解して、前記母核トナー粒子と混合し、上記第 2 の超臨界流体中あるいは第 2 の亜臨界流体中における表面改質材成分の溶解度を低下せしめて、上記表面改質材成分を、上記母核トナー粒子の表面に析出させることを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 8】超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にお

る表面改質材成分の溶解度の低下は、急速膨張、貧溶媒導入、界面活性剤導入の何れかの方法によることを特徴とする請求項 6 または 7 記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】母核トナー粒子を、溶融混練粉碎法にて作製することを特徴とする請求項 6 ないし 8 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 10】母核トナー粒子は、離型剤（ワックス）成分を含むことを特徴とする請求項 6 ないし 9 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 11】母核トナー粒子の結着樹脂成分と、表面改質材成分とが互いに異なるものであることを特徴とする請求項 6 ないし 10 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 12】表面改質材成分は、ポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項 6 ないし 11 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 13】表面改質材成分は、アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項 6 ないし 11 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 14】表面改質材成分と常温常圧下にて非相溶である少なくとも 1 種類以上の溶媒を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に混合することを特徴とする請求項 6 ないし 13 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 15】着色剤成分が、結着樹脂成分に対し、10 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 14 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 16】超臨界流体あるいは亜臨界流体は、二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 ないし 15 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 17】着色剤成分としてカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 16 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 18】着色剤成分として、シアン色、マゼンタ色、イエロー色の内の何れかの色の顔料を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 16 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 19】超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に、帯電制御剤成分を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 18 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 20】帯電制御剤成分を外添することを特徴とする請求項 1 ないし 18 の何れかに記載のトナーの製造方法。

【請求項 21】請求項 1 ないし 20 の何れかの製造方法により作製されていることを特徴とするトナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真プロセスやイオンフロー方式により、像担持体上に形成された静電潜像を現像するためのトナーおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】レーザープリンター、LED (Light Emitting Diode) プリンターやデジタル複写機等の電子写真方式を用いた画像形成装置は、感光体表面を一様に帯電させ、画像情報に対応してレーザービームやLED等により光照射して所望の静電潜像を形成し、現像部により、この静電潜像をトナー（現像剤）によって可視化して可視画像を形成し、これを記録材に転写せしめ、定着部によりトナーを記録材に固定化して画像を得るものである。

【0003】近年、画像形成装置に対する小型化の要求はますます高まってきている。電子写真方式の画像形成装置においては、小型化を達成する上で、画像形成装置中におけるトナーの占める体積がかなり大きい。特に、近年のネットワーク環境においては、複数の人間が1台の画像形成装置を使用し、その印字量も膨大であるため、使用者の使い勝手の良さを考慮した場合、トナーを大容量にて内蔵する必要がある。

【0004】近年、カラー画像出力に対する要求も増加しており、カラー画像形成装置では、3色または4色のトナーを使用するため、トナーの占める容積は画像形成装置中において、より大きなものとなる。更には、カラー画像の場合、多色の重ね合わせにより色再現を行うが、このとき、記録材（例えば紙やOHPシート等）上のトナー量が多くなり、これを熱定着させる場合、モノクロ画像に比べて、多量の熱量を必要とするため、定着部の大型化が必要となる。

【0005】また、トナーの製造方法については、より省エネルギーで、環境に対する影響の小さい手法が要求されている。現在のトナーの製造方法としては、従来よりの熔融混練粉碎法や、近年では液体溶媒中での重合法（懸濁法、乳化法、分散法、等）によるものが主流である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来のトナーの製造方法では、用いるトナー量を減少させるために、着色剤の含有量を増加させた場合、トナー中の着色剤の分散性が不良となり易く、分散性が不良の場合、着色剤の含有量を増加させても、かえって上記着色剤による着色力が低下するという問題を生じている。

【0007】つまり、一般的に、トナー中に含まれる着色剤（カーボンブラックやカラー顔料など）の含有量は、数～10重量%程度までである。また、必要な画像濃度を得るために、約0.7～1mg/cm<sup>2</sup>程度のトナー量が要求される。このような制約から、前述のように大容量のトナーの内蔵が必要である。

【0008】よって、トナーにおける着色剤の含有量を増加させることができれば、画像情報を表現するのに必要な、単位トナー量を低減でき、装置中におけるトナー部の占有容積も減少できる。この場合、トナーの結着樹

脂中における着色剤の分散性を向上させる必要がある。分散性が不良の場合、着色剤の含有量を増加させても、かえって着色力が低下するという問題がある。

【0009】重合法では、着色剤の分散性をさらに向上させるのが非常に困難である。例えば、最も一般的な懸濁重合法の場合、原材料（モノマーや着色剤の混合物）中での均一分散も然ることながら、重合反応中における着色剤粒子の再凝集が生じ易くなり、分散性を維持しながら、現状以上の着色剤の含有量の達成が非常に困難である。

【0010】また、熔融混練粉碎法では、着色剤の分散に関しては、熔融混練時の剪断力が大きく、また、混練後に急速に冷却することで、着色剤粒子の再凝集を抑制でき、重合法に比べて有利ではある。

【0011】しかしながら、熔融混練粉碎法のトナーでは、熔融混練した樹脂片を粉碎し、所望の粒子径に設定していくという製法上、粉碎時に、着色剤粒子が存在する部分からへき開し易いことから、表面に着色剤粒子が多数露出した構造になり、トナーの電気特性（帯電特性）に悪影響を与えるという問題点が生じている。

【0012】さらに、熔融混練粉碎法のトナーでは、多数の着色剤粒子を混入した場合、着色剤粒子と結着樹脂間の界面が機械的に弱く、粉碎工程にて粒子が破壊されて所望する粒度分布のトナーを安定に得られないという問題も生じている。

【0013】その上、環境に対する影響を考慮した場合、重合法では、多量の有機溶媒を用いるため、これらに対する環境対策（洗浄、廃液処理など）が必要であるし、液体中で作製するため、乾燥工程が必要であり、その乾燥のために多大なエネルギーを必要とするという問題点が生じている。

【0014】懸かる各問題に鑑み、本発明の目的は、超臨界流体あるいは亜臨界流体を利用して、トナー中の着色剤の含有量を増加しつつ、その分散性を維持し、少量のトナーで所望の画像品位を達成できると共に、省エネルギー化も達成できるトナーおよびその製造方法を提供することである。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のトナーの製造方法は、以上の課題を解決するために、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴としている。

【0016】上記方法によれば、少なくとも、結着樹脂成分を超臨界流体あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記結着樹脂成分の溶解度を低下させて、上記結着樹脂成分を粒子状に析出させること

で、粒子状に析出した結着樹脂成分内に着色剤成分が分散したトナーを作製できる。

【0017】このとき、超臨界流体あるいは亜臨界流体中に、着色剤成分を混合したことにより、超臨界流体あるいは亜臨界流体の有する大きな拡散係数によって上記着色剤成分の分散性を向上でき、かつ、着色剤成分の凝集も抑制できることにより、析出した結着樹脂成分中での着色剤成分の分散性を向上できる。

【0018】また、上記方法では、結着樹脂成分の超臨界流体あるいは亜臨界流体での溶解、析出という工程により、トナーを作製できるため、トナーの作製時間を従来より短くできる。

【0019】これにより、上記方法では、着色剤成分の含有量を増加させても、着色剤成分の分散性が良好なことから、従来のように着色剤成分を増加させたときの着色力の低下や着色剤成分の過大な露出によるトナー帯電特性の不安定化が回避され、良好な画像形成を維持できる。

【0020】その上、上記方法では、着色剤成分の含有量の増加に伴いトナー使用量を低減できて、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化も図れると共に、超臨界流体あるいは亜臨界流体における溶解度を変化させることによって結着樹脂成分の析出を短時間に行うことができるため、従来の重合法や熔融混練粉碎法によるトナーの製造方法と比べると、トナー製造にかかるエネルギーの低減、生産コストの削減が可能となる。

【0021】本発明の他のトナーの製造方法は、前記の課題を解決するために、結着樹脂成分の原材料となる1種類以上の単量体を、第1の超臨界流体中あるいは第1の亜臨界流体中にて重合させて高分子体である結着樹脂成分を生成し、次いで、結着樹脂成分を、第2の超臨界流体中あるいは第2の亜臨界流体中にて溶解して着色剤成分と混合し、上記第2の超臨界流体中あるいは第2の亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴としている。

【0022】上記方法によれば、さらに、超臨界流体あるいは亜臨界流体中での重合により、結着樹脂成分を調製することにより、結着樹脂成分の製造にかかるコストも軽減され、生産コストの低減が可能である。

【0023】上記製造方法においては、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における、結着樹脂成分の溶解度の低下は、急速膨張、貧溶媒導入、界面活性剤導入の何れかの方法によることが好ましい。上記方法によれば、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における、結着樹脂成分の溶解度の低下を確実にできて、トナーの製造を安定化できる。

【0024】上記製造方法では、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中には、離型剤（ワックス）成分を含ませて

もよい。上記方法によれば、超臨界流体あるいは亜臨界流体中に混合する材料として、離型剤（ワックス）成分を含め、かつ、溶解させた離型剤（ワックス）成分を、溶解させた結着樹脂成分や着色剤成分より早く析出させることで、ワックス内抱型のトナーを提供することができる。

【0025】それゆえ、このようなワックス内抱型のトナーでは、従来必要であった、画像形成装置の定着部でのオイル塗布機構を省くことができ、画像形成装置の小型化に寄与できる。

【0026】また、上記方法では、溶解させた、離型剤（ワックス）成分および結着樹脂成分をほぼ同時に析出させることで、結着樹脂成分中に均一に離型剤（ワックス）成分が分散したトナーを製造できる。よって、上記方法では、離型剤（ワックス）成分の偏在や凝集を回避できるから、上記トナーのトナー帯電特性やトナー熱溶解挙動を安定化でき、上記トナーを用いて画像形成した場合、良好な画像品位を得ることができる。

【0027】上記製造方法においては、結着樹脂成分と常温常圧下にて非相溶である少なくとも1種類以上の溶媒を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に混合することが望ましい。

【0028】上記方法によれば、結着樹脂成分と常温常圧下にて非相溶な溶媒が、常温常圧下にて得られたトナー同士間に介在することにより、得られたトナー同士の合一を防止できる。よって、上記方法では、所望の粒子径を有するトナーを安定して得られるから、トナー作製の再解砕や分級等の作業が不要となり、トナーの製造コストの低減に貢献できる。

【0029】本発明のさらに他の、トナーの製造方法は、前記の課題を解決するために、結着樹脂成分と、着色剤成分とを有する母核トナー粒子のための表面改質材成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、上記母核トナー粒子と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における表面改質材成分の溶解度を低下せしめて、上記表面改質材成分を、上記母核トナー粒子の表面に析出させることを特徴としている。

【0030】上記方法によれば、多量の着色剤成分を母核トナー粒子に含有させて高い着色力を有するトナーでも、上記表面改質材成分により覆われることによって、得られたトナーの表面への着色剤成分の露出を小さくできて、着色剤成分の表面への過大な露出によるトナー帯電特性の劣化を防止できるので、良好な帯電特性を有するトナーが得られる。

【0031】また、上記方法では、表面改質材成分により、トナーの表面が覆われることによって、機械的強度を向上できるから、長期使用によるトナーの解砕も軽減される。

【0032】この結果、上記方法においては、得られたトナーを用いることにより、安定した画像形成を提供で

きるだけではなく、トナー製造に係るエネルギーの低減、生産コストの削減が可能である。

【0033】上記製造方法においては、結着樹脂成分と、着色剤成分とを有する母核トナー粒子のための表面改質材成分を、超臨界流体あるいは亜臨界流体中での重合により生成してもよい。つまり、上記方法は、表面改質材成分の原材料となる1種類以上の単量体を、第1の超臨界流体中あるいは第1の亜臨界流体中で重合させて高分子体である表面改質材成分を生成し、次いで、表面改質材成分を、第2の超臨界流体中あるいは第2の亜臨界流体中にて溶解して、前記母核トナー粒子と混合し、上記第2の超臨界流体中あるいは第2の亜臨界流体中における表面改質材成分の溶解度を低下せしめて、上記表面改質材成分を、上記母核トナー粒子の表面に析出させてもよい。

【0034】上記方法によれば、さらに、第1の超臨界流体あるいは第1の亜臨界流体中での重合により、表面改質材成分を調製することにより、結着樹脂成分の製造にかかるコストも軽減され、生産コストの低減が可能である。

【0035】上記製造方法においては、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における表面改質材成分の溶解度の低下は、急速膨張、貧溶媒導入、界面活性剤導入の何れかの方法によることが好ましい。上記方法によれば、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における、表面改質材成分の溶解度の低下を確実にできて、トナーの製造を安定化できる。

【0036】上記製造方法においては、母核トナー粒子を、溶融混練粉碎法にて作製することが望ましい。上記方法によれば、母核トナー粒子中に、着色剤成分を多量に含有させても、着色剤成分の分散性が溶融混練粉碎法によって良好であり、得られたトナーの着色力を高めることができ、また、母核トナー粒子の表面に露出した着色剤成分も、表面改質材成分により覆われるため、着色剤成分の露出によるトナーの帯電特性の劣化も回避できる。

【0037】これらにより、上記方法では、着色力を維持しながら、着色剤成分の含有量を高めて、上記トナーを用いる画像形成装置の小型化に有利であると共に、溶融混練粉碎法自身も、表面改質材成分の形成と同様に、洗浄・乾燥工程が不要となり、トナー製造の低コスト化に貢献できる。

【0038】上記製造方法においては、母核トナー粒子は、離型剤（ワックス）成分を含んでいてもよい。上記方法では、離型剤（ワックス）成分を含んだ母核トナー粒子を用いることにより、従来必要であった、画像形成装置の定着部でのオイル塗布機構を省くことができ、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化に寄与でき、また、得られたトナーの低融点化を促すことが可能な離型剤（ワックス）成分を含むことにより、上記トナーを

用いた画像形成装置の定着工程での省エネルギー化にも貢献できる。

【0039】また、上記方法では、表面改質材成分による被覆によって、従来のような、添加した離型剤（ワックス）成分が表面に露出することによる、不具合も解消されることから、上記トナーを用いて画像形成した場合、良好な画像品位を得ることができる。

【0040】上記製造方法においては、母核トナー粒子の結着樹脂成分と、表面改質材成分とが互いに異なるものであることが好ましい。上記方法によれば、超臨界流体あるいは亜臨界流体中において、例えば、母核トナー粒子を固体状態に維持し、表面改質材成分のみを溶解させる条件設定を容易化できるので、トナーの製造上の条件制約が緩和され、より安定したトナーの表面改質が可能となる。

【0041】その上、上記方法では、例えば、表面改質材成分となる樹脂成分の溶融温度を、母核トナー粒子の結着樹脂成分の溶融温度より高く設定することにより、得られたトナー全体としては、定着時の溶融温度が低くしても、トナーの表層側に、溶け難い殻状のコートである表面改質材成分が存在するので、上記トナーの不適切な箇所での溶融・固着が抑制された、機能分離型のトナーを容易に提供することが可能となる。

【0042】上記製造方法においては、表面改質材成分は、ポリエステル系樹脂またはアクリル系樹脂であってもよい。上記方法によれば、表面改質材成分をポリエステル系樹脂またはアクリル系樹脂とすることで、母核トナー粒子内の着色剤成分の発色を妨げることなく、高品位な画像形成を行うことができるトナーを安定に製造できる。

【0043】上記製造方法では、表面改質材成分と常温常圧下にて非相溶である少なくとも1種類以上の溶媒を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に混合することが望ましい。上記方法によれば、得られたトナー同士の合一を上記溶媒の介在により防止できて、所望の粒子径を有するトナーを安定して得られ、トナー作製後の再解砕や分級等の作業が不要となり、製造コストの低減に貢献できる。

【0044】上記製造方法においては、着色剤成分の含有率が、結着樹脂成分に対し、10重量%以上であることが望ましい。上記方法によれば、少量のトナーでも、所望の画像品位が得られ、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化に寄与できる。

【0045】上記製造方法では、超臨界流体あるいは亜臨界流体は、二酸化炭素であることが好ましい。上記方法によれば、二酸化炭素が安価であるので、得られたトナーの低価格化が可能となり、ランニングコストの安い画像形成装置を提供できるだけではなく、二酸化炭素は毒性や可燃性も無く、トナーの製造上での安全性の面でも好適である。

【0046】上記製造方法においては、着色剤成分としてカーボンブラックを含んでいてもよい。上記方法によれば、着色剤成分がカーボンブラックであるので、より低価格で、カーボンブラックの良好な分散性を有する、光学および電気的特性に優れたモノクロトナーを供給でき、かつ、所望の画像品位が少量で得られるため、画像形成装置全体の小型化にも有効である。

【0047】上記製造方法においては、着色剤成分として、シアン色、マゼンタ色、イエロー色の内の何れかの色の顔料を含んでいてもよい。上記方法によれば、着色剤成分として、シアン色、マゼンタ色、イエロー色の内の何れかの色の顔料を含むトナーを製造でき、着色剤成分の良好な分散性を有する、光学および電気的特性に優れたカラートナーを提供でき、かつ、所望の画像品位が少量で得られるため、画像形成装置全体の小型化に有効である。

【0048】上記製造方法では、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中に、帯電制御剤成分を含ませてもよい。上記方法によれば、超臨界流体あるいは亜臨界流体中に、帯電制御剤成分を混合することで、トナーの表面近傍に帯電制御剤成分が偏在するトナーを簡便に、かつ、安定に得られ、添加した帯電制御剤成分をトナーの帯電制御に有効に利用できる。また、トナーの帯電制御に大きく作用しない、トナーの内部には、帯電制御剤成分の存在確率が小さいため、トナー単位重量当たりの、高価格な帯電制御剤成分量を小さくできて、得られたトナーの低価格化が可能である。

【0049】上記製造方法においては、帯電制御剤成分を外添してもよい。上記方法によれば、帯電制御剤成分を外添することで、トナーの表面近傍に帯電制御剤成分が偏在するトナーを簡便に、かつ、安定に得られ、添加した帯電制御剤成分をトナーの帯電制御に有効に利用できる。また、トナーの帯電制御に大きく作用しない、トナーの内部には、帯電制御剤成分の存在確率が小さいため、トナー単位重量当たりの、高価格な帯電制御剤成分量を小さく設定できて、得られたトナーの低価格化が可能である。

【0050】その上、上記方法では、帯電制御剤を超臨界流体あるいは亜臨界流体中に溶解させる条件を設定したり、上記帯電制御剤成分の析出順序を制御したりするといった製造プロセスの条件設定の制約も緩和できることから、安定した品質のトナーを供給できる。

【0051】本発明のトナーは、前述の課題を解決するために、上記の各製造方法の何れかの方法にて作製されていることを特徴としている。上記構成によれば、着色剤成分の優れた分散性により、上記着色剤成分の含有量を大きく設定しても、上記着色剤成分の着色力を維持できる。

【0052】この結果、上記構成では、トナーの使用量を低減しても、優れた画像形成能を維持しながら、上記

トナーを用いた画像形成装置の小型化に寄与できる。

【0053】

【発明の実施の形態】本発明の実施の各形態について図1ないし図7に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0054】〔実施の第一形態〕本発明の実施の第一形態に係るトナーについて、その製造方法に基づき説明すると、上記製造方法は、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させる方法である。

【0055】物質の温度・圧力をある一定条件（臨界点）以上に設定すると、気相と液相とでの密度が等しい状態の流体となり、この臨界点近傍以上の温度・圧力下での流体が超臨界流体と呼ばれている。また、超臨界点未満であっても、臨界点に近い条件でも超臨界流体に近い状態となり、このような流体を亜臨界流体と呼ぶ。

【0056】超臨界流体あるいは亜臨界流体（以下の、超臨界流体の記載では、特に断らないかぎり亜臨界流体も含むものとする）中では、気体の性質と液体の性質が共に現れる。例えば、密度は液体に近く（気体の数100倍程度）、粘度は気体に近く（液体の1/10ないし1/100程度）、拡散係数も液体の1/10ないし1/100程度、熱伝導度は液体に近い（気体の100倍程度）とすることができる。

【0057】超臨界流体は、一般的に非常に物を溶かす力が大きく、温度・圧力の変化により物質の溶解力を大幅に変化させることができる性質を有している。これは、反応溶媒や抽出溶媒としては非常に優れたものであり、近年、物質の分離・抽出・精製等の分野で盛んに研究がされている。例として、コーヒーにおけるカフェイン抽出や、廃棄物の分離・抽出等が挙げられる。

【0058】また、超臨界流体中に、所望の物質を溶解し、急速膨張〔RESS法（Rapid Expansion of Supercritical Solution）〕させたり、貧溶媒や界面活性剤を添加したりすることで、超臨界流体中における溶質分の溶解度が大幅に低下し、この作用によって溶解していた物質が析出することを利用した微粒子の作製等も行われている。

【0059】超臨界流体を用いて、微粒子を作製する方法としては、例えば特開平10-133417号公報に記載されている技術がある。この方法は、あくまでトナーに外添される微粒子の製造方法に関するものであり、トナー自身の製造方法については、何ら記載されていない。

【0060】本発明者らは、超臨界流体に関する前述のような性質に着目し、これをトナー作製への適用を種々試み、本発明を見出した。すなわち、前述したようにト



ナーを用いる電子写真方式の画像形成装置における小型化を達成するのに、トナーの着色力を高めることが重要である。この場合に、トナー中の着色剤量を増加させる際に着色剤の分散性を向上させなければならない。

【0061】ここで、着色剤成分とトナーの結着樹脂成分とを反応容器中にて超臨界流体中に混合することにより、超臨界流体の特徴である物質を良く溶かし、および、大きな拡散係数により、溶解した物質（着色剤成分）または混合した物質（微粒子の着色剤成分）が、上記物質の凝集を防止しながら、均一に分散する。この作用により着色剤成分は超臨界流体において良好な分散状態となる。

【0062】この後、反応容器内の超臨界流体を、例えば減圧することにより、溶解していた溶質成分が析出してくる。このとき、RESS法等の方法によって、超臨界流体における、溶質の溶解度を急速に低下させると、溶解していた結着樹脂成分が微粒子状となって析出する。この際、超臨界流体中で着色剤成分が良好な分散状態となっているため、結着樹脂成分の微粒子中に着色剤成分が均一に分散された状態で、微粒子状のトナーを得ることができる。

【0063】ここで、超臨界流体として使用可能な物質として、例えば、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{H}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0064】また、結着樹脂成分としては、トナーに用いられる樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ポリスチレン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/アクリル共重合体などのスチレン系樹脂や、ポリエチレン、ポリエチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン/ビニルアルコール共重合体などのエチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、また、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、マレイン酸系樹脂等を用いることができる。上記結着樹脂成分の、重量平均分子量は、 $10^3$  から  $10^6$  の範囲内が望ましい。

【0065】着色剤成分としては、例えば、カーボンブラックや、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンイエロー、メチレンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、ジスアゾイエロー、カーミン6B、キナクリドン系顔料等が挙げられる。上記着色剤成分の粒子径（1次粒子）は、 $40\text{nm}$ ～ $400\text{nm}$ 、好ましくは、 $100\text{nm}$ ～ $200\text{nm}$ である。

【0066】また、超臨界流体に混合する上記の結着樹脂成分や着色剤成分に加え、超臨界流体あるいは亜臨界流体と溶質間との親和力を高めるために、添加剤（エントレーナー）を加えてもよい。

【0067】添加剤としては、使用する超臨界流体の物質と、混合する溶質との組み合わせにもよるが、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等）や、ケトン類（メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等）や、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、炭化水素類（トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン等）や、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルアセテート、アルキルカルボン酸エステル等）や、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン、ジクロロメタン等）や、水、アンモニア、等が挙げられる。ただし、水やアンモニアを添加剤として用いる場合は、水、アンモニアを超臨界流体あるいは亜臨界流体として用いないときである。

【0068】次に、本発明のトナーを作製するための製造装置としては、例えば図1に示すような構成が挙げられる。まず、超臨界流体とする物質が充填されたガスボンベ1より、反応容器に向けガスが供給される。このガスは加圧ポンプ2により所望の圧力に高められる。また、エントレーナー（添加剤）3も同様に加圧ポンプ4で所望の圧力まで高められる。これら高圧ガスやエントレーナー3はバルブ5、6を介して反応容器7に送られる。このとき、図示しないが、予熱コイル等で高圧ガスを所望の温度近くまで温調してもよい。また、反応容器7へ導入する前に、超臨界ガスとエントレーナー3とを図示していないが予め別の容器中で混合しておいてもよい。

【0069】反応容器7中には、トナー材料となる結着樹脂成分18と着色剤成分20を封入しておき、この反応容器7は例えばヒーター8やあるいは図示していないが恒温水槽等で所望の温度となるよう構成されている。また、前記のバルブ5、6により、反応容器7内は所望の圧力となるように調整される。これら温度、圧力は温度計13、圧力計14によりモニターされる。このようにして反応容器7中には超臨界状態となった超臨界流体22、エントレーナー3、結着樹脂成分18、着色剤成分20が混合された状態となる。このとき、必要に応じて、図示していないが、攪拌装置（例えば、プロペラ状の攪拌装置等）にて反応容器7内を攪拌してもよい。

【0070】図2（a）ないし図2（d）に、超臨界流体22を用いてのトナー作製における概略の各工程図を示す。図2（a）に示すように、導入前の、結着樹脂成分18および着色剤成分20は固体状であるが、超臨界流体22中では、図2（b）に示すように、エントレーナー3の作用も働いて、結着樹脂成分18が溶解して、結着樹脂分子18aとなり、また、着色剤成分20も反応容器7中にて溶解し、または1次粒子に解きほぐされて分散した着色剤20aとなり、それぞれ、それら両者間に介在する超臨界流体22やエントレーナー3の各分子により互いに拡散し合った状態となっている。



【0071】このような状態を維持し、図1に示す減圧バルブ9を開くことによって、反応容器7内の超臨界流体22が急速膨張する。このとき、超臨界流体22中に溶解していた各溶質の溶解度は、それぞれ著しく低下し、その結果、各溶質が微粒子状にそれぞれ析出する。

【0072】この工程において、着色剤成分20および結着樹脂成分18と、エントレーナー3および超臨界流体22との間での親和性、および、反応容器7の圧力調整条件を適切に設定することで、図2(c)に示すように、微粒子状に析出した結着樹脂成分18中に、さらに着色剤成分20がほぼ均一に分散した状態にて抱埋された状態となっているトナー微粒子12を得ることができる。これらトナー微粒子12は、ノズル10を介して、粒子捕集箱11にて採取され、 $3\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の体積平均粒子径を有するものである。

【0073】上記工程においては、急速膨張に代えて、上記粒子捕集箱11中へ、超臨界流体22中に溶解している溶質成分に対して貧溶媒として作用する溶媒（例えば、溶質としての結着樹脂成分18に対して不活性なガス等）を満たし、または、界面活性剤〔ニューセラミックス（1995）, No. 1, 8頁を参照下さい〕を注入し、この中に前記超臨界流体22を導入することによって、溶質成分を急速に析出させ、トナー微粒子12を生成せしめた後、これら超臨界流体22や貧溶媒成分または界面活性剤を除去し、トナーを作製してもよい。

【0074】この後、このようなトナーに対し、必要に応じて、流動性等を調整するために、シリカ等の微粉体等を公知の手法（例えば、乾式のミキサー等）により外添処理し、最終のトナーを作製してもよい。

【0075】このように作製されたトナーは、結着樹脂成分18に対し、10重量%以上の多量の着色剤成分20を含有したものである。着色剤成分20の分散性が良好であり、また、大部分の着色剤成分20が結着樹脂成分18中に抱埋された状態であるので、トナー微粒子12の表面への着色剤成分20の露出も小さいものとなっている。

【0076】図3に示すように、本発明に係る実施の第一形態のトナー（図3中の細実線①にて示し、トナー量： $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 、着色剤量30重量%）では、その分光透過特性は、従来の重合法で作製された標準的な着色剤含有量のトナー（図3中の細破線②にて示し、トナー量： $0.9\text{mg}/\text{cm}^2$ 、着色剤量7重量%）を用いた一般的なトナー使用量の分光透過特性と比べ、少量で、ほぼ同等な所望の分光透過特性が得られている。

【0077】また、上記従来の重合法で作製されたトナー（図3中の一点鎖線③に示し、トナー量： $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 、着色剤量7重量%）を、上記実施の第一形態のトナーと同様に少量となるように用いた場合、その分光透過特性は、トナー量が少ないため、本来、吸収させたい波長領域（ $500\text{nm}\sim 600\text{nm}$ ）の吸収が十分

に得られず、発色不良を生じるという不具合を有している。

【0078】また、着色剤量を増加させて従来の重合法で作製したトナー（図3中の二点鎖線④にて示し、トナー量： $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、着色剤量20重量%）では、本来、透過させたい各波長領域（ $400\text{nm}\sim 500\text{nm}$ や $600\text{nm}\sim 700\text{nm}$ ）の吸収が増え、所望の分光透過特性が得られない、つまり発色不良となっている。

【0079】さらに、特にトナーを溶融混練粉碎法で作製した、従来の場合には、粉碎工程で着色剤界面での解砕が起こり易く、トナー表面に着色剤が多量に露出した状態となる。このような従来のトナーでは、トナー帯電特性が劣化し、地カブリや画像の劣化が生じ易くなる。

【0080】しかしながら、本発明のトナーでは、そのような各劣化の発生が防止されて、良好なトナー帯電特性が得られ、かつ、発色不良も回避されて画像形成も良好なものとなっている。さらに、超臨界流体22の反応溶媒としての優れた特徴から、トナー微粒子12の原料となる物質を溶解し、分散し、粒子形状とするまでの時間は、従来法の重合法等と比べて、著しく短い。また、反応溶媒となる超臨界流体22は、減圧膨張させることで気体として排出可能であるから、粒子状のトナーの作製後の洗浄・乾燥工程も不要である。

【0081】通常、重合法などでトナーを作製すると、重合時間だけで数時間を要し、さらにはその前後の材料の分散工程や、洗浄・乾燥工程を含めると、さらに数時間が必要である。これに比べ、本発明の方法では、数分から数十分の時間で完了でき、トナー製造にかかるエネルギーの低減、生産コストの削減が可能である。

【0082】その上、結着樹脂成分18を、超臨界流体22中で、少なくとも一つの単量体成分の重合によって作製してもよい。この場合、所望の結着樹脂成分18の原材料成分となる単量体（モノマー）と適切な重合開始剤を超臨界流体22中に導入し、重合反応せしめる温度、圧力に設定すればよい。この場合も、上述したような効果が得られるだけでなく、結着樹脂成分18の製造にかかるコストも軽減され、得られたトナーの低価格化に貢献する。

【0083】さらには、前記エントレーナー3として、常温・常圧下では、結着樹脂成分18と非相溶なものを選択することが好ましい。すなわち、超臨界流体22を減圧し除去した際に、図4(a)に示すように、エントレーナー3成分がわずかにトナー微粒子12に付着して残存し、これらが結着樹脂成分18と相溶性の場合、図4(b)に示すように、得られたトナー微粒子12同士の一合が発生することがあり、図5に示すように、所望の粒子径のものが得られないことがある。

【0084】しかしながら、前記エントレーナー3として、常温・常圧下では、結着樹脂成分18と非相溶なもの

のを選択することで、トナー微粒子 12 同士の合一を防止できて、所望の粒子径のトナーを安定して得られる。また、トナー作製後の再解砕や分級等の作業が不要となり、製造コストの低減に貢献できる。

【0085】さらに、本発明の着色剤成分 20 の分散性が良好な特性を利用すれば、従来法のような着色剤の含有量よりも多くの着色剤成分 20 をトナーに対し添加することができる。これによって、より少量のトナー使用量でも所望の画像品位が得られ、上記トナーを収納している画像形成装置の小型化に有効である。通常、従来法にて作製されたトナーでは、着色剤量は、結着樹脂成分 100 重量%に対し、数重量%程度であり、本発明の作用を効果的に発揮するには、着色剤成分 20 の含有量としては、結着樹脂成分 18 に対し、10 重量%以上、50 重量%以下の添加量とすることで、画像形成装置の小型化に貢献できる。

【0086】超臨界流体 22 とする物質としては、様々な選択肢があるが、その中でも、二酸化炭素の使用が望ましい。二酸化炭素は、約 31℃、約 7.3 MPa にて超臨界状態となる。臨界温度がほぼ室温付近であるため、比較的容易に超臨界状態を得ることができる。また、二酸化炭素は、毒性や可燃性も無く、安全性の面でも好適である。さらには、二酸化炭素は、原料ガスとしても安価であり、より低価格化を達成する上で望ましい。

【0087】また、モノクロのトナーにおいては、添加する着色剤成分 20 として、カーボンブラックが好適である。これは、粉体の状態でもよいし、グラフト処理されたものであってもよい。カーボンブラックの 1 次粒子径は、10 nm ないし 100 nm、好ましくは 20 nm ないし 50 nm 程度と非常に小さいため、カーボンブラック粒子は、それら同士の凝集が生じ易い。

【0088】しかしながら、本発明のように超臨界流体 22 中での良好な分散性を利用することで、得られたトナーの結着樹脂成分 18 中の着色剤成分 20 の分散性を向上できる。さらに、カーボンブラックは、比較的low価格であり、これを分散性の良好な状態で使いこなすことで、より低価格で良好な光学特性を有するトナーを提供できる。

【0089】また、着色剤成分 20 として、シアン、マゼンタ、イエローの色相を有するものを添加してもよく、この場合では、得られたトナーは、カラートナーとして利用できる。上記各色相を呈するための着色剤成分 20 としては、例えば、前述の各顔料を挙げることができる。これらの着色剤成分 20 は、粉体の状態で供給してもよいし、また、結着樹脂成分 18 中に高濃度に添加したマスターバッチ状であってもよい。

【0090】前述したように、カラートナーを用いたカラー画像形成では、モノクロ画像よりもさらに多くのトナーを用いる。よって、本発明を適用した、顔料である

着色剤成分 20 の含有率の多い着色の高めたトナー使用は、カラー画像形成装置の小型化に非常に有効である。

【0091】反応容器 7 中の超臨界流体 22 に混合する成分として、離型剤（ワックス）成分を含めてもよい。ワックス成分としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、パラフィンワックスなどが挙げられる。

【0092】ワックス成分と結着樹脂成分 18 と着色剤成分 20 とを、超臨界流体 22 およびエントレーナー 3 に対する親和力を適切な関係とすることで、超臨界流体 22 を減圧（または貧溶媒あるいは界面活性剤を導入）する過程において、各溶質成分の溶解度を相違させて、例えば、ワックス成分を一番早く析出するように設定すれば、先に析出した粒子状のワックス成分の周りに、続いて、析出した結着樹脂成分 18 と着色剤成分 20 とが付着し、ワックス内抱型のトナーとすることができる。

【0093】このようなワックス内抱型のトナーでは、トナー中央部にワックス成分が存在し、その周りに、結着樹脂成分 18 中に着色剤成分 20 が分散された層を覆っているものが好ましい。

【0094】このようなワックス内抱型のトナーの製造条件としては、全ての溶質成分が超臨界流体 22 に溶解している状態から、減圧膨張あるいは貧溶媒添加等の操作により、ワックス成分、着色剤成分 20 並びに結着樹脂成分 18 の順で析出させる、以下の各条件 a. ～ c. が挙げられる。

【0095】条件 a.（ワックス成分を析出させる）少なくともワックス成分同士の親和力が、ワックス成分と超臨界流体 22 との親和力を上回ることによって、ワックス成分のみがある程度の大きさで析出。このとき、結着樹脂成分 18 は超臨界流体 22 中に溶解し、着色剤成分 20 も凝集することなく、1 次粒子の状態を超臨界流体 22 中に分散している。

【0096】条件 b.（着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 を析出させ、析出した結着樹脂成分 18 中に着色剤成分 20 を分散させる）着色剤成分 20 と結着樹脂成分 18 との 2 成分間の親和力が、これら 2 成分と超臨界流体 22 との親和力よりも大きくなる。また、ワックス成分と超臨界流体 22 との親和力が、前記の親和力よりも小さい。さらに、析出したワックス成分と、着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 との親和力より、着色剤成分 20 と結着樹脂成分 18 との間の親和力の方が大きくなるようにする。よって、このときは、超臨界流体 22 中に、析出したワックス成分と、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 が分離した状態で存在している。

【0097】条件 c.（ワックス成分上に、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 を析出させる）このときは、析出したワックス成分と、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 との親和力が、その親和力以外の全ての物質間の親和力よりも大きい状態とな

り、ワックス成分を、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 で覆った形状のトナーとなる。

【0098】このような各条件 a. ～ c. によりトナーを製造する際には、反応溶媒である、エントレナー 3 を含む超臨界流体 22 と、各溶質成分、また各溶質成分間の親和力を以下の各条件 A. ～ C. のように設定すればよい。

【0099】条件 A. (ワックス成分を析出)  
ワックス成分と超臨界流体 22 との間の親和力 < (ワックス成分同士のための親和力、着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 と超臨界流体 22 との間の親和力)

条件 B. (着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 を析出させ、結着樹脂成分 18 中に着色剤成分 20 を分散させる)

ワックス成分と超臨界流体 22 との間の親和力 < (ワックス成分同士のための親和力、着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 と超臨界流体 22 との間の親和力) < 析出したワックス成分と、着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 との間の親和力 < 着色剤成分 20 と結着樹脂成分 18 との間の親和力

条件 C. (ワックス成分上に、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 を析出させる)

ワックス成分と超臨界流体 22 との間の親和力 < (ワックス成分同士のための親和力、着色剤成分 20 および結着樹脂成分 18 と超臨界流体 22 との間の親和力) < 着色剤成分 20 と結着樹脂成分 18 との間の親和力 < 析出したワックス成分と、着色剤成分 20 が分散された結着樹脂成分 18 との間の親和力

なお、このようなワックス内抱型のトナーにおいて、着色剤成分 20 の配合位置を、上記の各親和力の設定を、上記以外の種々に設定することで、ワックス成分と結着樹脂成分 18 との間、または、ワックス成分内というように任意に設定することもできる。

【0100】カラートナーを用いた画像形成法では、一般的に多量のトナーを使用するため、紙などの印字媒体上にトナーを熱溶融し圧力をかけて固定化する工程 (定着工程) において、定着部材との離型性を向上させるためにシリコンオイルなどを塗布する方式が一般的であるが、ワックス内抱型のトナーでは定着部でのオイル塗布機構が不要となり、装置の小型化に寄与できる。

【0101】また、ワックス成分を、結着樹脂成分 18 や着色剤成分 20 と同等の溶解度変化を生じるように設定すれば、結着樹脂成分 18 中に均一に分散した状態のワックス分散型のトナーとすることができる。

【0102】特にモノクロトナーでは、カラー画像形成に比べ、多量のオイルは必要としないものの、微量のワックス成分が存在することが好ましく、従来では、微量のワックス成分をトナー内に添加して必要な特性を得ている。

【0103】しかしながら、従来のトナーでは、ワック

ス成分が集まり易いことから、上記ワックス成分の分散性が不良になり易く、そのような分散性が不良な場合、集合したワックス成分の露出による帯電特性の劣化や、ワックス成分の配合量の不安定化に基づきトナーの熱溶融挙動が不良となり、上記従来のトナーを用いた画像形成装置においては十分な画質が得られないという不具合を生じていた。

【0104】一方、本発明では、超臨界流体 22 中でワックス成分を均一に溶解または分散できるから、ワックス成分の分散均一性に優れたトナーを作製することができ、上記不具合を回避した上記トナーを用いることにより、良好な画像品位を得ることができる。

【0105】ワックス分散型のトナーの製造では、ワックス成分および着色剤成分 20、結着樹脂成分 18 の順で析出させることが好ましい。このような製造条件としては、以下の条件 d. および条件 e. が挙げられる。

【0106】条件 d (ワックス成分および着色剤成分 20 を析出させる)

ワックス成分と着色剤成分 20 を析出させる。このとき、ワックス成分と着色剤成分 20 とが付着し合わないよう設定することが望ましい。

【0107】条件 e (結着樹脂成分 18 を析出させる)  
結着樹脂成分 18 を析出させ、ワックス成分および着色剤成分 20 を結着樹脂成分 18 中に分散させ、トナー粒子とする。このとき、ワックス成分と着色剤成分 20 との親和力より、ワックス成分と結着樹脂成分 18 との親和力を高めにことにより、ワックス成分および着色剤成分 20 を結着樹脂成分 18 中に良好に分散できる。

【0108】このような各条件 d. ～ e. によりトナーを製造する際には、反応溶媒である、エントレナー 3 を含む超臨界流体 22 と、各溶質成分、また各溶質成分間の親和力を以下の各条件 D. ～ E. のように設定すればよい。

【0109】条件 D. (ワックス成分および着色剤成分 20 を析出)

ワックス成分と超臨界流体 22 との間の親和力、および、着色剤成分 20 と超臨界流体 22 との間の親和力 < 結着樹脂成分 18 と超臨界流体 22 との間の親和力

条件 E. (結着樹脂成分 18 を析出)

ワックス成分と超臨界流体 22 との間の親和力、および、着色剤成分 20 と超臨界流体 22 との間の親和力 < 結着樹脂成分 18 と超臨界流体 22 < 着色剤成分 20 とワックス成分との間の親和力 < 結着樹脂成分 18 と、着色剤成分 20 並びにワックス成分との間の親和力

さらに、トナーの帯電特性を調整する帯電制御剤成分を、超臨界流体 22 中に供給してトナーを作製してもよい。帯電制御剤成分としては、例えば第 4 級アンモニウム塩、ニグロシン、アミノ化合物、または有機染料、特に、クロム含金染料や塩基性染料とその塩が知られており、例えば、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニ

ウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニッ、クリスタルバイオレット等が挙げられる。

【0110】帯電制御剤成分と結着樹脂成分18、着色剤成分20の超臨界流体22およびエントレーナー3に対する親和力を適切な関係とすることで、超臨界流体22を減圧する過程において各溶質成分の溶解度を相違させて、例えば、帯電制御剤成分の親和力を最も大きくなるよう設定して、減圧過程で、結着樹脂成分18と着色剤成分20とが先に析出して微粒子を形成し、この後に、帯電制御剤成分が上記微粒子の表面上に析出するようにすれば、帯電制御剤成分がトナー表面に偏在した状態のトナーが得られる。

【0111】一般に、トナーの帯電は、トナー表面近傍の電荷量に依存していることから、トナーの表面抵抗がトナーの帯電状態に影響する。帯電制御剤成分は、そのトナーの表面抵抗を制御する目的で添加される。また、帯電制御剤成分が比較的高価であるので、上記帯電制御剤成分を含むトナーでは、トナー単位重量当たりの含有量を低くできる程、上記トナーを低価格化できる。

【0112】よって、本発明のようなトナーでは、表面近傍に帯電制御剤成分を偏在させることができるため、添加した帯電制御剤成分をトナーの帯電制御に対し有効に作用させることが可能となる。

【0113】また、トナーの帯電制御に大きく作用しない、トナー内部には帯電制御剤成分の存在確率が小さいため、帯電制御剤成分によるトナーの帯電制御能を維持しながら、トナー単位重量当たりの帯電制御剤成分の含有量を少なく設定でき、トナーの低価格化が可能である。

【0114】このような帯電制御剤成分が表面に偏在したトナーの作製において、各成分と超臨界流体22との親和力の設定について以下に説明する。まず、全ての溶質成分が超臨界流体22に溶解している状態から、減圧膨張等の溶解度を低下させる操作により、(着色剤成分20並びに結着樹脂成分18)、帯電制御剤成分を、この順で析出させることが好ましい。このような製造条件としては、以下の条件f. および条件g. が挙げられる。

【0115】条件f. (着色剤成分20および結着樹脂成分18を析出させる)

着色剤成分20および結着樹脂成分18を析出させ、結着樹脂成分18中に着色剤成分20を分散させる。

【0116】条件g. (帯電制御剤成分を析出させる)  
次いで、帯電制御剤成分を析出させ、着色剤成分20を含んだ結着樹脂成分18成分の表面近傍に、帯電制御剤成分を付着させる。なお、このとき、着色剤成分20の結着樹脂成分18中での分散状態を維持するため、結着樹脂成分18と着色剤成分20との親和力を最も大きく

設定しておくことが望ましい。

【0117】このような各条件f. ~g. によりトナーを製造する際には、反応溶媒である、エントレーナー3を含む超臨界流体22と、各溶質成分、また各溶質成分間の親和力を以下の各条件F. ~G. のように設定すればよい。

【0118】条件F. (着色剤成分20および結着樹脂成分18を析出)

着色剤成分20および結着樹脂成分18と超臨界流体22との間の親和力<帯電制御剤成分と超臨界流体22との間の親和力

条件G. (帯電制御剤成分を析出)

(着色剤成分20、結着樹脂成分18および帯電制御剤成分)と超臨界流体22との間の親和力<帯電制御剤成分と結着樹脂成分18との間の親和力<結着樹脂成分18と着色剤成分20との間の親和力

なお、ワックス成分を含める場合は、前述の各条件A. ~E. を、必要に応じてそれぞれ満たすように設定すればよい。

【0119】また、超臨界流体22とする物質や、エントレーナー3、結着樹脂成分18、着色剤成分20の組み合わせによっては、上述のような、超臨界流体22を減圧した際の溶解度の関係を設定できない場合もある。このような場合は、得られたトナー粒子と帯電制御剤をミキサー等に投入し、混合し、外添処理することで、トナー表面近傍に帯電制御剤を配置したトナーとしてもよい。このようにして作製されたトナーは上述の如き効果が同様に呈される。

【0120】〔実施の第二形態〕本発明に係る実施の第二形態のトナーとしては、表面改質材成分により表面改質されたトナーが挙げられる。上記トナーは、例えば図6および図7に示すように、母核トナー粒子26と、トナー表面への表面改質材成分24とを反応容器7の超臨界流体22中にて混合し、表面改質材成分24を上記超臨界流体22中に溶解し、かつ、母核トナー粒子26を1次粒子まで解きほぐしながら分散させ、この後、反応容器7内の超臨界流体22を前述と同様の方法により減圧することにより、溶解していた表面改質材成分24が母核トナー粒子26の表面上に析出させたものが挙げられる。

【0121】このような作用によって、得られたトナーでは、着色剤成分20を多量に含んだ母核トナー粒子26の表面上に、表面改質材成分24がコートされた状態となるので、最終のトナーにおいては、トナーの表面に着色剤成分20が多量に露出することが防止され、かつ、表面改質材成分24のコートにより機械的強度も改善されたものとなる。

【0122】表面改質材成分24としては、上記の母核トナー粒子26の結着樹脂成分18を用いることができる。さらに望ましくは、母核トナー粒子26の結着樹脂

成分 18 と異なる樹脂成分とする方が、母核トナー粒子 26 を溶解せずに、表面改質材成分 24 だけを溶解するための条件制約が緩和され、製造上好ましい。

【0123】表面改質材成分 24 の樹脂成分と、母核トナー粒子 26 の結着樹脂成分 18 とが同分類の物質、例えば、ポリエステル系樹脂同士、アクリル系樹脂同士などであっても、分子量や、結晶化度や官能基の違いなどにより、超臨界流体 22 中での溶解度差を生じるように条件設定（超臨界流体 22 とする物質や、エントレーナー 3 の種類、温度・圧力条件など）すれば、母核トナー粒子 26 は溶かさず、表面改質材成分 24 のみを溶解させることも可能である。しかしながら、設定条件の制約が厳しくなり、トナーの製造が不安定化する場合がある。

【0124】そこで、表面改質材成分 24 の樹脂成分と、母核トナー粒子 26 の結着樹脂成分 18 とが互いに異なる物質とすることで、製造上の条件制約が緩和され、より安定したトナーの表面改質が可能となる。

【0125】このような母核トナー粒子 26 の体積平均粒子径は、 $3\mu\text{m}$  から  $7\mu\text{m}$  までの範囲内ものが好ましい。 $3\mu\text{m}$  未満の母核トナー粒子 26 は、好ましい熔融混練粉砕法による製造が困難であり、 $7\mu\text{m}$  を超えると、画像形成の際の画質が劣化して望ましくない。

【0126】さらには、例えば、表面改質材成分 24 の樹脂成分を熔融温度の高いものとし、母核トナー粒子 26 の結着樹脂成分 18 を、上記表面改質材成分 24 の樹脂成分よりも熔融温度が低いものに設定した場合、得られた表面改質されたトナーでは、全体として定着時の熔融温度が低いものの、表層側は溶け難い殻でコートされて、不要な箇所での溶融・固着の発生が抑制された機能分離型のトナーを提供できる。

【0127】また、上記表面改質材成分 24 としては、定着工程でトナーを熔融させた際、母核トナー粒子 26 内の着色剤成分 20 による発色を良好とするために、可視光領域における分光透過特性が良好なものが望ましい。特に、カラー画像出力においては、色重ねによる 2 次色、3 次色を再現する必要があり、結着樹脂による不必要な光の吸収を極力抑える必要がある。

【0128】そこで、可視光領域における分光透過特性をより向上させるために、表面改質材成分 24 となる樹脂成分として、光学特性に優れたポリエステル系樹脂やアクリル系樹脂が好適である。これらの材料で表面改質されたトナーでは、定着工程により熔融された際に、トナー内の着色剤成分 20 の発色を妨げることなく、高品位な画像を呈することができる。

【0129】このような表面の改質されたトナーの作製の各工程について、図 6 および図 7 に基づいて説明すると、まず、表面改質材成分 24 および母核トナー粒子 26 が反応容器 7 内にて混合された超臨界流体 22 中では、エントレーナー 3 の作用も働いて、表面改質材成分

24 の樹脂成分が溶解する。

【0130】所望の時間、このような状態を維持し、次に、減圧バルブ 9 を開くことによって、反応容器 7 内の超臨界流体 22 が急速膨張する。このとき、超臨界流体 22 中に溶解していた溶質つまり上記表面改質材成分 24 の樹脂成分の溶解度は著しく低下し、その結果、溶質である上記表面改質材成分 24 の樹脂成分が析出し、母核トナー粒子 26 の表面に表面改質材成分 24 がコートされた状態で表面改質トナー 28 を得ることができる。これら表面改質トナー 28 は、ノズル 10 をかいして粒子捕集箱 11 にて採取される。

【0131】なお、上記の溶解度を低下させる方法としては、上述した急速膨張に代えて、前述の各方法（貧溶媒や界面活性剤の導入）を用いることもできる。さらに、得られた表面改質トナー 28 に対し、前述と同様に、流動性調整剤としてシリカ微粒子等を外添してもよい。

【0132】また、上記母核トナー粒子 26 としては、着色剤成分 20 の含有量が多い前述のトナー微粒子 12 を用いてもよいが、従来の熔融混練解砕法に基づくトナー粒子を用いる方が望ましい。

【0133】従来、着色剤をトナーに対し多量含有させた場合、トナー内において着色剤の分散性が不良であると、かえって着色剤の着色性が低下することがある。トナーの製造に重合法を用いた場合では、着色剤の分散性をさらに向上させることが非常に難しい。例えば、最も、一般的な懸濁重合法の場合、原材料（モノマーや着色剤の混合物）中での、着色剤粒子の均一分散も、重合反応中における着色剤粒子の再凝集が生じ易くなり、現状以上の着色剤部数の添加が困難である。

【0134】一方、熔融混練粉砕法では、熔融混練して着色剤が混合された結着樹脂片を粉砕して、所望の粒子径のトナーを作製している。このため、上記熔融混練粉砕法では、着色剤の分散に関しては、熔融混練時の剪断力が大きく、また、混練後に急速に冷却することで、着色剤粒子の再凝集を抑制でき、重合法に比べて有利ではある。

【0135】しかしながら、熔融混練粉砕法では、粉砕してトナーを作製するという製法上の理由から、得られたトナーは、その表面に着色剤粒子が多数露出した構造になり、得られたトナーの電気特性（帯電特性）に悪影響を与える。さらには、多量の着色剤を含有させると、着色剤と結着樹脂間の界面が機械的に弱いため、粉砕工程にて、得られたトナーが、所望する粒子径より微細化し易いという欠点がある。

【0136】しかしながら、そのような熔融混練粉砕法によるトナーに対し、本発明に係る表面改質法を適用して表面改質されたトナーを作製することで、上記欠点を補うことができるため、母核トナー粒子 26 としては、調製し易い熔融混練粉砕法にて作製されたトナーを用い

ることが望ましい。

【0137】この場合、本発明に係る、表面改質されたトナーは、母核トナー粒子26における着色剤成分20の含有量を従来より多くしても、トナーの着色力を少なくとも維持できることから、前述と同様に、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化に有利である。また、熔融混練粉砕法自身も乾式のプロセスであり、本発明の表面改質法と同様に洗浄・乾燥工程が不要であり、トナー製造の低コスト化にも貢献できる。

【0138】このような表面改質されたトナーでは、前述した離型剤（ワックス）成分を、熔融混練粉砕法にて調製されたトナーに含めてもよい。

【0139】熔融混練粉砕法にて調製されたトナーに対し、単にワックス成分を多量に添加した場合、前述したように、画像形成装置の定着部でのオイル塗布機構を省けるために、小型化を図れるが、トナーの表面にワックス成分が露出し、使用過程において、このワックス成分が熔融し、画像形成装置内の不適切な箇所に、トナーが融着したりするという不都合を生じることがある。

【0140】しかしながら、そのようなトナーに対し、前述の本発明に係る表面改質を行うことにより、上記不都合を回避でき、かつ、前記のオイル塗布機構も省けるために、画像形成装置の小型化も図れる。

【0141】また、画像形成装置自身の省エネルギー化を目的として、トナーの低融点化を行う試みもある。このような試みの場合、結着樹脂成分18中に低融点化を促すワックス成分を含有させるが、この際、ワックス成分が多量にトナー表面に露出すると前述と同様な不都合を引き起こす恐れがある。この点についても、本発明に係る表面改質法を、トナーの製造に適用することで良好な画像形成を呈することが可能となる。

【0142】

【実施例】以下、本発明について具体的な各実施例に基づき説明するが、本発明は以下の各実施例に限定されるものではない。

【0143】【実施例1】本実施例1に係るトナーの製造には、図1に示すようなトナー製造装置を用いる。反応容器7の容積は、例えば1000cm<sup>3</sup>のものである。本実施例1では、超臨界流体22とするガスとして二酸化炭素を用いる。また、エントレーナー3としては、メタノール（一般的な試薬用の市販品である）を用いる。

【0144】結着樹脂成分18としては、ポリエステル系樹脂（三洋化成工業株式会社製、商品名：EP208）を50g、これを100重量%とした場合、着色剤成分20としてカーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名：MA100）を10重量%ないし30重量%を反応容器7内に予め投入しておく。なお、常温・常圧条件下において、上記エントレーナー3は、結着樹脂成分18と非相溶な関係のものである。

【0145】ガスポンプ1より供給された、二酸化炭素ガスは加圧ポンプ2にて昇圧され、バルブ6を介して反応容器7に導入される。エントレーナー3であるメタノールも加圧ポンプ4を介して反応容器7に200ml導入する。

【0146】ここで、排出用の減圧バルブ9は閉じたままであり、高圧状態の二酸化炭素の導入により、反応容器7内の圧力が上昇する。また、ヒーター8にて反応容器7内の温度を調整する。本実施例1では、320Kに調整する。

【0147】反応容器7内の圧力が、7.3MPa以上にて、反応容器7内は超臨界状態となる。本実施例1では、各バルブ5、6を調整して反応容器7内の圧力を20MPaに設定し、反応容器7内の、少なくとも結着樹脂成分18を溶解させた状態に設定する。

【0148】この状態を、例えば20分間維持した後、減圧バルブ9を開けて、反応容器7内の混合溶液をノズル10より粒子捕集箱11内に排出することで急速膨張させると、略球状に析出した結着樹脂成分18中に着色剤成分20がほぼ均一に分散されて含有されたトナー微粒子12は粒子捕集箱11内に堆積して捕集される。

【0149】このとき、上記混合溶液に含まれている超臨界流体22としての二酸化炭素と、エントレーナー3としてのメタノールは、図示していない回収機構により回収され、さらに図示していない分別装置により二酸化炭素とメタノールとに互いに分離され、それぞれ再利用される。

【0150】本実施例1では、常温・常圧条件下において、結着樹脂成分18と非相溶なエントレーナー3を使用しているため、仮に、得られたトナー微粒子12の表面にエントレーナー3が微量付着していても、各トナー微粒子12同士の合一（つまり相互間での結合）が発生せず、微細な状態のままのトナー微粒子12を得ることができる。この後、流動性等を調整するためにシリカ

（日本エアロジル株式会社製、商品名：R972）0.1重量%を公知の手法（例えば、乾式のミキサー等）により外添処理し、最終のトナーを得る。

【0151】こうして作製されたトナーは、着色剤成分20の含有量が高く、かつ、着色剤成分20の分散性が優れていることから、少量でも所望の印字濃度が得られ、所定の印字枚数を得るのに必要なトナー量も従来のトナーを用いた場合に比べ、数分の1で済み、トナー交換サイクルを短くすることなく、使い勝手のよい、小型の画像形成装置を提供することができる。

【0152】従来法（例えば公知の熔融混練粉砕法）で、本実施例1のような高濃度の着色剤成分20を含有させて作製したトナーの場合、画像品位としては地カブリの発生や、使用環境によりトナー帯電量の不安定さが増し、良好な画像形成が阻害される。

【0153】また、従来法では、長期使用によりトナー



粒子が解砕し、微粉が発生したり、粒径分布が変化し、画像品位が劣化するという不具合を生じる。しかしながら、本発明を適用したトナーでは、上記のような不具合を防止できて、良好な画像形成が安定して得られる。

【0154】〔実施例2〕上記実施例1では、結着樹脂成分18として予め樹脂（高分子）状としたものを用いたが、以下のようにして結着樹脂成分18の原料となる単量体を用いても、本発明のトナーを作製することが可能である。

【0155】本実施例2では、結着樹脂成分18として、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いることを想定し、反応容器7内にPMMAの原料となる、メチルメタクリレート単量体を50g投入し、さらに重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を1重量%程度投入し、前述の如く二酸化炭素を反応容器7内に昇圧して導入し、第1の超臨界状態とする。このときの反応容器7内の条件として、温度が330Kないし340K、圧力が約20MPaに設定されている。

【0156】この状態で1時間ないし2時間定置し、第1の超臨界状態にて重合反応を行い、所望の結着樹脂成分18としてのPMMAを超臨界流体22に溶解した状態で生成する。

【0157】この後、前記実施例1に記載の着色剤成分20を反応容器7内に導入し、反応容器7内の温度を320K、圧力を20MPaの第2の超臨界状態とし、前記実施例1と同様に操作して、トナーを作製する。このトナーにおいても、前記実施例1で述べたような効果が呈される。

【0158】〔実施例3〕本発明に係るカラーのトナーを作製する場合、着色剤成分20としては、前述の発明の実施の形態の欄にて例として挙げた各顔料等を用いることができる。本実施例3では、例としてマゼンタ色のトナーの場合について述べる。本実施例3では、前記実施例1と同様な装置、方法にて、カラーのトナーを作製するが、着色剤成分20として顔料であるカーミン6Bを10重量%ないし30重量%となるように設定する。

【0159】このとき、着色剤成分20を、顔料等が結着樹脂成分18中に高濃度に分散したマスターバッチとしてもよい。この際のマスターバッチ添加量は着色剤成分20が10重量%ないし30重量%となるように設定すればよい。また、マスターバッチの樹脂成分は、結着樹脂成分18と同じ物にするのが望ましい。この方が、超臨界流体22とエントレーナー3との混合体に対する溶解度設定のパラメーターが増加せず、よりトナー作製が簡便になるためである。

【0160】後は前述の実施例1あるいは実施例2と同様に操作してトナーを作製する。また、シアン色やイエロー色のトナーを作製する場合は、混合する着色剤成分20を前述の例として挙げた物にすればよい。本実施例

3の記載の方法に基づいて作製されたトナーについても、前述の実施例1にて述べた効果が呈され、さらに、カラー画像形成装置においては、カラー画像形成装置をより小型化するのに有効である。

【0161】〔実施例4〕上記各実施例1～3において、反応容器7中に導入する物質として、離型剤（ワックス）成分を導入してもよい。本実施例4では、ワックス成分としてポリプロピレン（三洋化成株式会社製、商品名：550P）およびポリエチレン（ヘキストジャパン株式会社製、商品名：PE130）を結着樹脂成分18が100重量%に対して、それぞれ、2重量%、1.5重量%を導入する。このような各物質を反応容器7内に用意し、前記各実施例1～3と同様な操作にてトナーを作製する。本実施例4に係るトナーにおいても、前記実施例1にて述べた効果が呈されるだけでなく、ワックス成分の添加によって、良好な定着性能も得られる。

【0162】〔実施例5〕上記各実施例1～4において、反応容器7中に導入する物質として帯電制御剤成分を導入してもよい。本実施例5では、帯電制御剤成分として、クロム含金染料（オリエント化学株式会社製、商品名：ボントロンS-34）を結着樹脂成分18が100重量%に対して、1重量%を導入する。このように反応容器7内の各物質を用意し、前記各実施例1～4と同様な方法にてトナーを作製する。

【0163】本実施例5に係るトナーについても、前記実施例1～4にて述べた効果が呈される。その上、本実施例5に係るトナーは、さらに良好な帯電特性が得られるだけではなく、その効果が少量の帯電制御剤で達成されるので、トナーの低コスト化に有効で、ランニングコストの安い画像形成装置を提供できるものとなっている。

【0164】〔実施例6〕前記各実施例1～4において作製された外添前のトナー微粒子12を粒子捕集箱11より取り出し、ヘンシェルミキサー等の乾式混合機により帯電制御剤を外添処理する。

【0165】本実施例6に係るトナーについても、前記実施例1～4にて述べた効果が呈される。その上、本実施例6に係るトナーは、さらに良好な帯電特性が得られるだけではなく、その効果が少量の帯電制御剤で達成されるので、トナーの低コスト化に有効で、ランニングコストの安い画像形成装置を提供できるものとなっている。さらには、本実施例6に係るトナーは、トナー製造条件の制約も緩和できるので、安定した品質のトナー供給が可能となる。

【0166】〔実施例7〕本実施例7に係るトナーの製造には、図1に示すようなトナー製造装置を用いる。反応容器7の容積は、例えば1000cm<sup>3</sup>のものである。本実施例7では、超臨界流体22とするガスとして二酸化炭素を用いる。また、エントレーナー3としては、メタノール（一般的な試薬用の市販品である）を用



いる。

【0167】母核トナー粒子26としては、スチレン-アクリル系樹脂（積水化学株式会社製、商品名：エスレック P598）を結着樹脂成分18とし、着色剤成分20としてカーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名：MA100）を20重量%となるように配合したものである。上記母核トナー粒子26は、公知の熔融混練粉砕法にて作製され、体積平均粒子径が約5  $\mu$ mのものである。

【0168】上記の、50gの母核トナー粒子26と、表面改質材成分24としての樹脂成分としてポリエステル系樹脂5gとを反応容器7内に予め投入しておく。なお、常温・常圧条件下において、上記エントレナー3は、結着樹脂成分18、および表面改質材成分24の樹脂成分とそれぞれ非相溶な関係なものである。

【0169】ガスボンベ1より供給された、二酸化炭素ガスは加圧ポンプ2にて昇圧され、バルブ6を介して反応容器7に導入される。エントレナー3であるメタノールも加圧ポンプ4を介して反応容器7に200ml導入する。

【0170】ここで、排出用の減圧バルブ9は閉じたままであり、高圧状態の二酸化炭素の導入により、反応容器7内の圧力が上昇する。また、ヒーター8にて反応容器7内の温度を調整する。本実施例7では、320Kに調整する。

【0171】反応容器7内の圧力が、7.3MPa以上にて、反応容器7内は超臨界状態となる。本実施例7では、各バルブ5、6を調整して反応容器7内の圧力を20MPaに設定し、反応容器7内の、少なくとも、表面改質材成分24の樹脂成分を超臨界流体22中に溶解させた状態に設定する。

【0172】この状態を、例えば20分間維持した後、減圧バルブ9を開けて、反応容器7内の混合溶液をノズル10より粒子捕集箱11内に排出することで急速膨張させると、母核トナー粒子26の表面上に表面改質材成分24が析出し、これを粒子捕集箱11内に堆積させて捕集する。

【0173】このとき、超臨界流体22としての二酸化炭素と、エントレナー3としてのメタノールは、図示していない回収機構により回収され、さらに図示していない分別装置により二酸化炭素とメタノールとに互いに分離され、それぞれ再利用される。

【0174】本実施例7では、常温・常圧条件下において、表面改質材成分24の樹脂成分と非相溶なエントレナー3を使用しているため、仮に、得られた表面改質されたトナー微粒子の表面にエントレナー3が微量付着していても、各トナー微粒子同士の合一（つまり相互間での結合）が発生せず、微細な状態のままのトナー微粒子を得ることができる。この後、流動性等を調整するためにシリカ（日本エアロジル株式会社製、商品名：R9

72）0.1重量%を公知の手法（例えば、乾式のミキサー等）により外添処理し、最終のトナーを得る。

【0175】こうして作製されたトナーは、着色剤成分20の含有量が高く、かつ、着色剤成分20の分散性が優れていることから、少量でも所望の印字濃度が得られ、所定の印字枚数を得るのに必要なトナー量も従来のトナーを用いた場合に比べ、数分の1で済み、トナー交換サイクルを短くすることなく、使い勝手のよい、小型の画像形成装置を提供することができる。

【0176】従来法（例えば公知の熔融混練粉砕法）で、本実施例7のような高濃度の着色剤成分20を含有させて作製したトナー（表面改質無）の場合、画像品位としては地カブリの発生や、使用環境によりトナー帯電量の不安定さが増し、良好な画像形成が阻害される。

【0177】また、従来法では、長期使用によりトナー粒子が解砕し、微粉が発生したり、粒径分布が変化し、画像品位が劣化するという不具合を生じる。しかしながら、本発明を適用した、トナーでは、表面改質材成分24による表面改質によって、上記のような不具合を防止できて、良好な画像形成が安定して得られる。

【0178】〔実施例8〕上記実施例7では、表面改質材成分24の樹脂成分として予め樹脂（高分子）状としたものを用いたが、以下のようにして上記樹脂成分の原料となる単量体を用いても、本発明の、表面改質されたトナーを作製することが可能である。

【0179】本実施例8では、図6に示すように構成の製造装置を用いる。表面改質材成分24の樹脂成分として、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を用い、反応容器7内にPMMAの原料となる、メチルメタクリレート単量体を5g、さらに重合開始剤としてアゾビス-イソブチロニトリル（AIBN）を1重量%程度投入し、前述の如く二酸化炭素を反応容器7内に昇圧して導入し、第1の超臨界状態とする。このときの反応容器7内の条件として、温度が330Kないし340K、圧力が約20MPaに設定されている。

【0180】この状態で1時間ないし2時間静置し、第1の超臨界状態にて重合反応を行い、表面改質材成分24の所望の樹脂成分としてのPMMAを超臨界流体22に溶解した状態で生成する。この場合、表面改質材成分24としての樹脂成分は、粒子捕集箱11内にて生成されるのではなく、反応容器7内に生成される。

【0181】この後、前記実施例7に記載の母核トナー粒子26を母核トナー粒子収容器15からバルブ16を介して反応容器7内に導入し、反応容器7内の温度を320K、圧力を20MPaの第2の超臨界状態とし、前記実施例7と同様に操作して、トナーを作製する。このトナーにおいても、前記実施例7で述べたような効果が呈される。

【0182】〔実施例9〕前記の各実施例7、8に基づくカラーのトナーを作製する場合、着色剤成分20とし

ては、前述の発明の実施の形態の欄にて例として挙げた各顔料等を用いることができる。本実施例 9 では、例としてマゼンタ色のトナーの場合について述べる。本実施例 9 では、前記実施例 7 と同様な装置、方法にて、カラーのトナーを作製するが、着色剤成分 20 として顔料であるカーミン 6 B を 20 重量%となるように設定する。

【0183】後は前述の実施例 7 あるいは実施例 8 と同様に操作してトナーを作製する。また、シアン色やイエロー色のトナーを作製する場合は、混合する着色剤成分 20 を前述の例として挙げた物にすればよい。本実施例 9 の記載の方法に基づいて作製されたトナーについても、前述の実施例 7 にて述べた効果が呈され、さらに、カラー画像形成装置においては、カラー画像形成装置をより小型化するのに有効である。

【0184】さらに、本実施例 9 に係る、カラーのトナーでは、表面改質材成分 24 の樹脂成分として、ポリエステル系樹脂を用いることにより、着色剤成分 20 の発色を妨げることなく、良好な画像形成が呈される。また、上記樹脂成分として、アクリル系樹脂を用いても同様に良好な画像形成が呈される。

【0185】このように作製されたトナーでは、図 3 の太線⑤（トナー量 0.3 mg/cm<sup>2</sup>、着色剤量 20 重量%）に示すように、少量でも従来のトナーと同等の分光透過特性が得られる。

【0186】また、比較のため、可視光領域の分光透過特性が不良な表面改質材を用いたトナー（トナー量 0.3 mg/cm<sup>2</sup>、着色剤量 20 重量%）の場合は、図 3 の太破線⑥に示すように、本来、透過率を高めたい波長領域において不必要な吸収が増加している。

【0187】したがって、本実施例 9 のように、表面改質材成分 24 に可視光領域の分光透過特性が良好な樹脂成分（ポリエステル系樹脂やアクリル系樹脂）を用いた場合は、所望の分光透過特性が得られ、良好な画像形成が行えるトナーとなることが判る。

【0188】上記分光透過特性の測定方法は以下の通りである。まず、所定量のトナーをガラスプレート等の透明板上に薄層形成し、これを加熱して上記トナーを溶融させてトナー層を有するサンプルとする。上記サンプルを市販の分光光度計にセットし、上記トナー層の分光透過率を計測して分光透過特性としている。

【0189】〔実施例 10〕上記各実施例 7～9 において、母核トナー粒子 26 中に離型剤（ワックス）成分を導入してもよい。本実施例 10 では、ワックス成分としてポリプロピレン（三洋化成株式会社製、商品名：550 P）およびポリエチレン（ヘキストジャパン株式会社製、商品名：PE130）を母核トナー粒子 26 の 100 重量%に対して、それぞれ、2 重量%、1.5 重量%を導入する。このような母核トナー粒子 26 を用意し、前記各実施例 7～9 と同様な操作にてトナーを作製する。

【0190】本実施例 10 に係るトナーについても、前

記各実施例 7～9 にて述べた効果が呈されるだけでなく、ワックス成分の多量露出による不具合点も生じず、定着温度を低減できるものとなっている。さらに、母核トナー粒子 26 中のワックス成分を増加させた場合には、画像形成装置の定着部でのオイル塗布機構を省略化でき、上記画像形成装置の小型化にも貢献できる。

【0191】図 8 に示すように、表面改質前の母核トナー粒子 26 では、図 8（a）に示すように、粒子状の結着樹脂成分 18 の表面に、各着色剤成分 20 や各ワックス成分 32 の一部が露出した状態となっている。一方、本実施例 10 に基づく表面改質トナー 28 では、図 8

（b）に示すように、上記結着樹脂成分 18 の表面に露出した各着色剤成分 20 や各ワックス成分 32 も表面改質材成分 24 により覆われて露出が防止されている。

【0192】〔実施例 11〕上記各実施例 7～10 において、反応容器 7 中に導入する物質として帯電制御剤成分を導入してもよい。本実施例 11 では、帯電制御剤成分として、クロム含金染料（オリエント化学株式会社製、商品名：ボントロン S-34）を表面改質材成分 24 の樹脂成分 100 重量%に対し、1 重量%を導入する。このように反応容器 7 内の各物質を用意し前記各実施例 7～11 と同様な方法にてトナーを作製する。

【0193】本実施例 11 に係るトナーについても、前記実施例 7～10 にて述べた効果が呈される。その上、本実施例 11 に係るトナーは、さらに良好な帯電特性が得られるだけでなく、その効果が少量の帯電制御剤で達成されるので、トナーの低コスト化に有効で、ランニングコストの安い画像形成装置を提供できるものとなっている。

【0194】図 9 に示すように、帯電制御剤 34 を従来の、例えば熔融混練粉碎法にて調製したトナー 36 では、図 9（a）に示すように、粒子状の結着樹脂成分 18 の表面に、各着色剤成分 20 や各ワックス成分 32 の一部が露出した状態となり、また、各帯電制御剤 34 が結着樹脂成分 18 の表面近傍だけではなく、結着樹脂成分 18 の内部にも分散した状態となっている。

【0195】一方、本実施例 11 に基づく表面改質トナー 28 では、図 9（b）に示すように、上記結着樹脂成分 18 の表面に露出した各着色剤成分 20 や各ワックス成分 32 も表面改質材成分 24 により覆われて露出が防止されると共に、帯電制御剤 34 が表面改質材成分 24 と共に表面改質トナー 28 の表面近傍に偏在するようになっている。

【0196】〔実施例 12〕前記各実施例 7～10 において作製された外添前の表面改質されたトナーを粒子捕集箱 11 より取り出し、ヘンシェルミキサー等の乾式混合機により帯電制御剤を外添処理する。

【0197】本実施例 12 に係るトナーについても、前記実施例 7～10 にて述べた効果が呈される。その上、本実施例 12 に係るトナーは、さらに良好な帯電特性が

得られるだけではなく、その効果が少量の帯電制御剤で達成されるので、トナーの低コスト化に有効で、ランニングコストの安い画像形成装置を提供できるものとなっている。さらには、本実施例 12 に係るトナーは、トナー製造条件の制約も緩和できるので、安定した品質のトナー供給が可能となる。

#### 【0198】

【発明の効果】本発明のトナーの製造方法は、以上のように、少なくとも、結着樹脂成分を超臨界流体あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記結着樹脂成分の溶解度を低下させて、上記結着樹脂成分を粒子状に析出させることで、粒子状に析出した結着樹脂成分内に着色剤成分が分散したトナーを作製する方法である。

【0199】それゆえ、上記方法は、超臨界流体あるいは亜臨界流体を用いたことにより、着色剤成分の含有量を増加させても、着色剤成分の分散性が良好なことから、従来のように着色剤成分を増加させたときの着色力の低下や着色剤成分の露出によるトナー帯電特性の不安定化が回避できて、良好な画像形成を維持できるという効果を奏する。

【0200】その上、上記方法では、着色剤成分の含有量の増加に伴いトナー使用量を低減できて、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化も図れると共に、結着樹脂成分の析出を短時間に行うことができるため、従来の重合法や熔融混練粉碎法によるトナーの製造方法と比べると、トナー製造にかかるエネルギーの低減、生産コストの削減が可能となるという効果を奏する。

【0201】本発明の他のトナーの製造方法は、以上のように、少なくとも結着樹脂成分および着色剤成分を有する母核トナー粒子と、母核トナー粒子の表面への表面改質材成分を超臨界流体あるいは亜臨界流体中にて混合し、上記表面改質材成分を溶解した後、上記表面改質材成分を、その溶解度を低下させて、母核トナー粒子の表面上に析出させ、表面改質されたトナーを作製する方法である。

【0202】それゆえ、上記方法は、多量の着色剤成分を母核トナー粒子に含有させて高い着色力を有するトナーでも、上記表面改質材成分により覆われることによって、トナーの表面への着色剤成分の露出を小さくできて、得られたトナーの良好な帯電特性が得られる。

【0203】また、上記方法では、上記表面改質材成分により覆われることによって、機械的強度にも優れるから、長期使用によるトナーの解砕も軽減され、安定した画質を提供できるだけではなく、トナー製造に係るエネ

ルギーの低減、生産コストの削減が可能であるという効果を奏する。

【0204】本発明のトナーは、以上のように、上記の各製造方法の何れかにより作製された構成である。それゆえ、上記構成は、着色剤成分の優れた分散性により、上記着色剤成分の含有量を大きく設定しても、上記着色剤成分の着色力を維持することが可能となる。

【0205】この結果、上記構成では、トナーの使用量を低減しても、優れた画像形成能を維持しながら、上記トナーを用いた画像形成装置の小型化に寄与できるという効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のトナーの製造に用いるトナー製造装置の模式図である。

【図 2】上記トナーの作製における概略の各工程図である。

【図 3】本発明に係る各トナー、および比較のための従来トナーおよび比較トナーの各分光透過特性をそれぞれ示すグラフである。

【図 4】上記トナーの製造方法において、エントレーナー成分が結着樹脂成分と相溶性の場合、得られたトナー微粒子同士の合いが発生する様子を示す説明図である。

【図 5】上記の合いが発生した場合の、得られたトナーの粒径分布の変動を示すグラフである。

【図 6】本発明のトナーの製造に用いる他のトナー製造装置の模式図である。

【図 7】上記トナーの作製における概略の各工程図である。

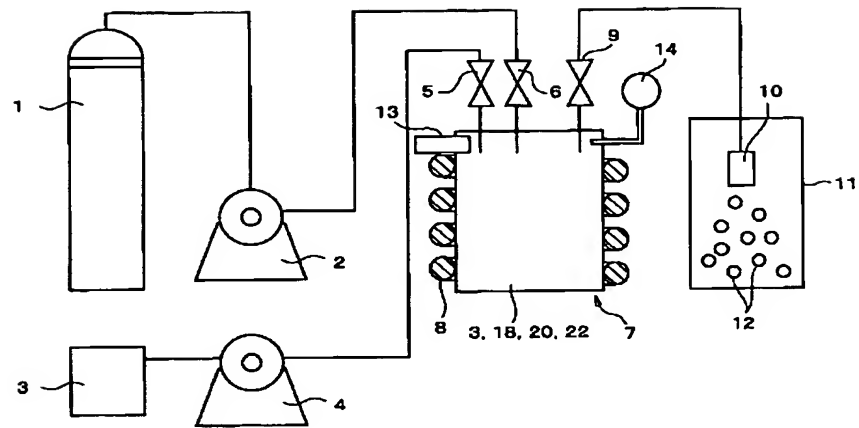
【図 8】本発明に係る実施例 10 に示したトナーの説明図であって、(a) は、表面改質材成分によりコートしない場合、(b) は表面改質材成分によりコートした場合を示す。

【図 9】本発明に係る実施例 11 に示したトナーの説明図であって、(a) は、表面改質材成分によりコートしない場合、(b) は表面改質材成分によりコートした場合を示す。

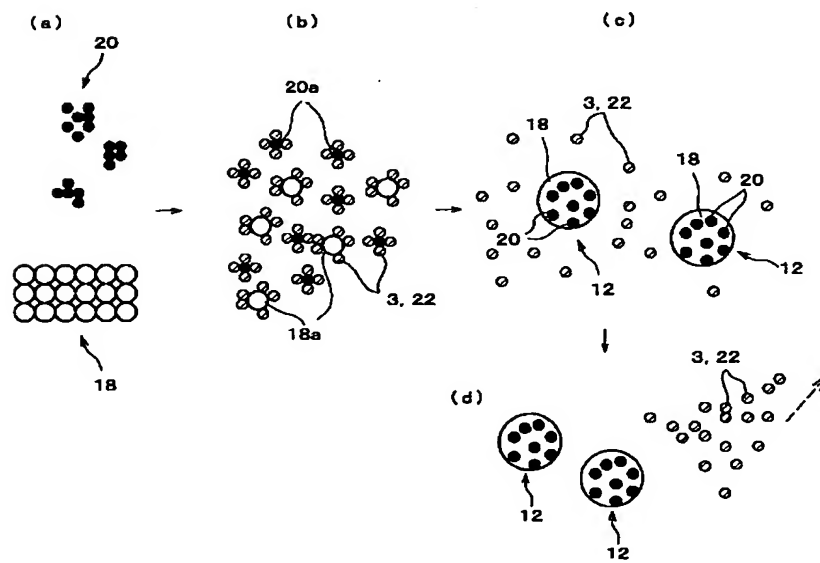
#### 【符号の説明】

- 12 トナー微粒子
- 18 結着樹脂成分
- 20 着色剤成分
- 22 超臨界流体
- 24 表面改質材成分
- 26 母核トナー粒子
- 28 表面改質トナー

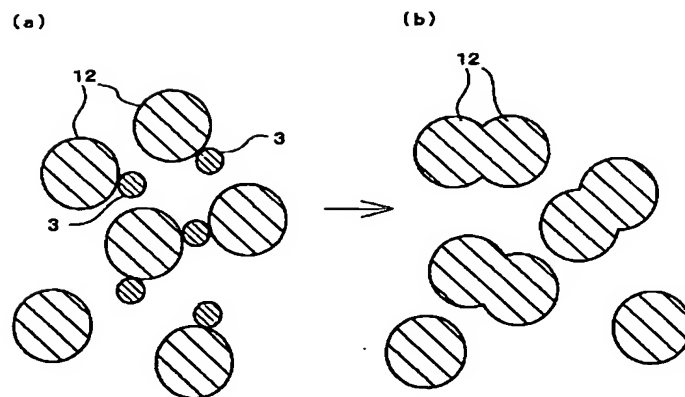
【図 1】



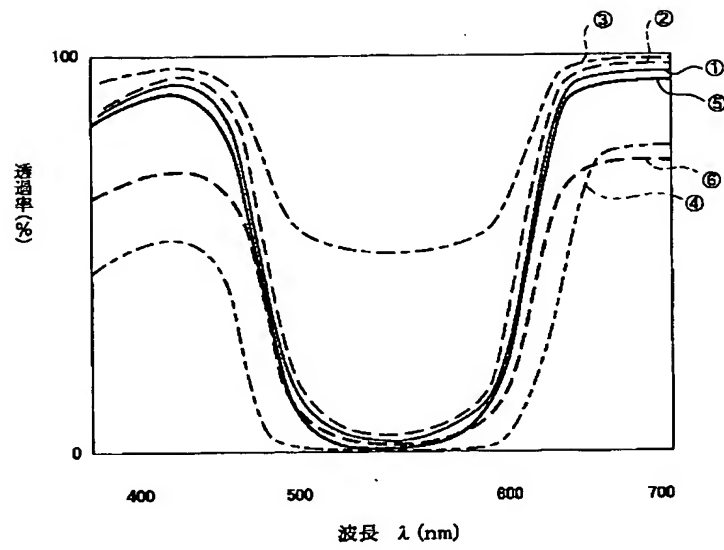
【図 2】



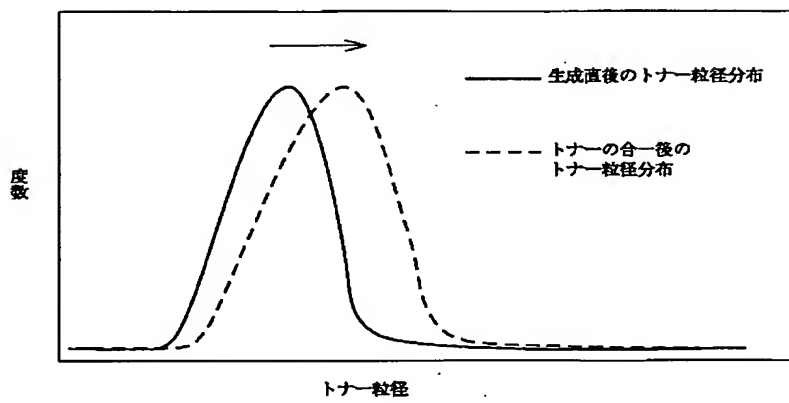
【図 4】



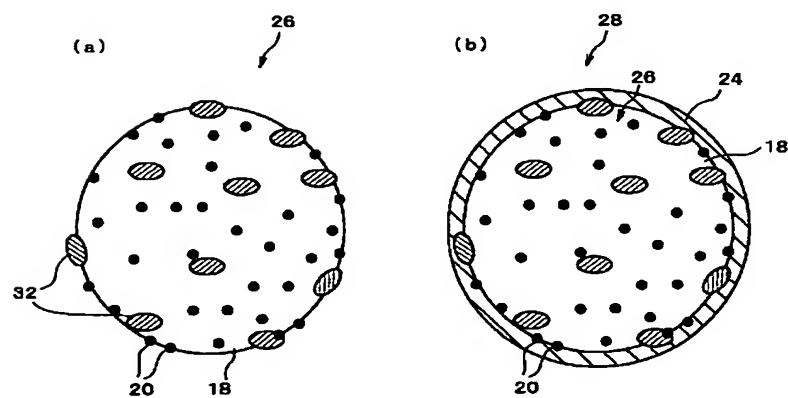
【図 3】



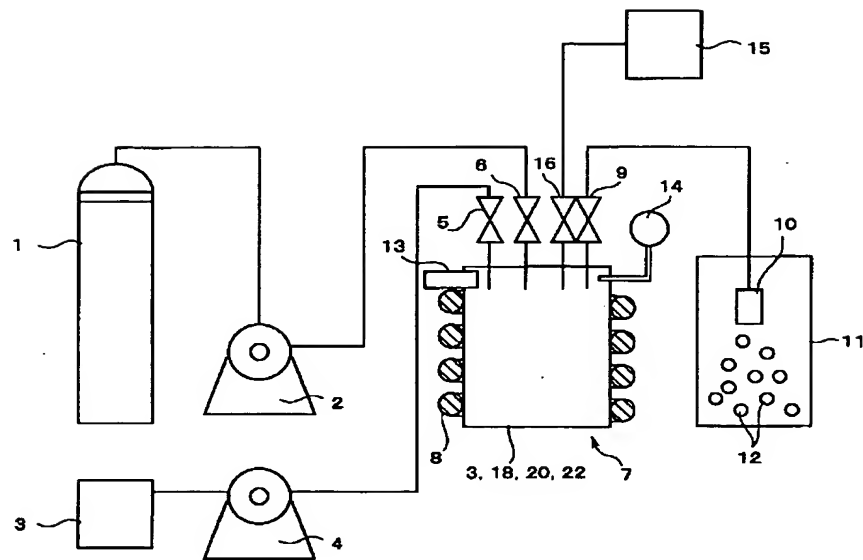
【図 5】



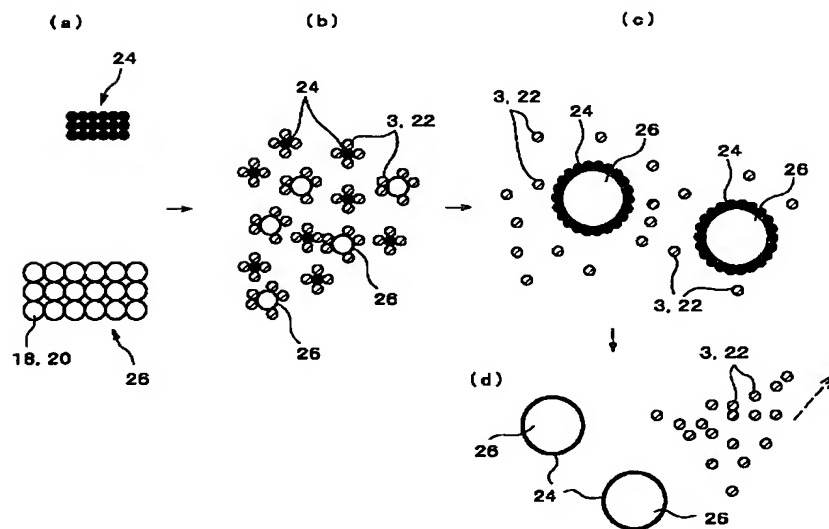
【図 8】



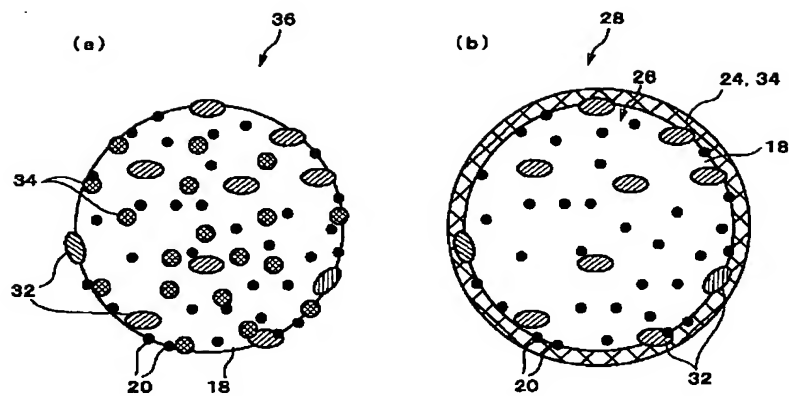
【図 6】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 戸泉 潔  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
(72)発明者 上村 太介  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 岩松 正  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内  
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA11 AA13  
AA21 AB03 AB04 AB07 CA04  
CA08 CA14 DA01